

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-066325

(43)Date of publication of application : 03.03.2000

(51)Int.Cl.

G03C 1/09  
G03C 1/035

(21)Application number : 10-238659

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 25.08.1998

(72)Inventor : OKAMURA AKIE

## (54) SILVER HALIDE EMULSION AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a silver halide emulsion and a silver halide photographic sensitive material having high illumination, improved off-track and/or high sensitivity-reduced fog.

SOLUTION: This silver halide emulsion contains silver halide grains contg. a metallic compd. dopant and an iridium compd. dopant in combination. The metallic compd. dopant is a complex with at least one kind of metal among the groups 3-7 or 9-14 metals of the 4th, 5th and 6th periods of the Periodic Table as a center or its metallic ion. Parts contg. the iridium compd. dopant and parts contg. the metallic compd. dopant in the grains are different from one another.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-66325

(P 2 0 0 0 - 6 6 3 2 5 A)

(43) 公開日 平成12年3月3日(2000.3.3)

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	マークシート (参考)
G03C 1/09		G03C 1/09	2H023
1/035		1/035	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全16頁)

(21) 出願番号	特願平10-238659	(71) 出願人	000001270 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
(22) 出願日	平成10年8月25日(1998.8.25)	(72) 発明者	岡村 明恵 東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社内 Fターム(参考) 2H023 BA02

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料

## (57) 【要約】

【課題】 高照度不軌改良及び／或いは高感度－低カブリ化されたハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 ハロゲン化銀粒子が、周期律表の第4、5、6周期の第3族から第7族或いは第9族から第14族のうちの少なくとも一種の金属を中心とする錯体或いはその金属イオンである金属化合物ドーパントとイリジウム系化合物ドーパントとを組み合わせる含み、且つ粒子中のイリジウム系化合物ドーパント含有部と金属化合物ドーパント含有部とが異なるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ハロゲン化銀粒子が、周期律表の第4、5、6周期の第3族から第7族或いは第9族から第14族のうちの少なくとも一種の金属を中心とする錯体或いはその金属イオンである金属化合物ドーパントとイリジウム系化合物ドーパントとを組み合わせて含み、且つ粒子中のイリジウム系化合物ドーパント含有部と金属化合物ドーパント含有部とが異なるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【請求項2】 ハロゲン化銀粒子に含まれるイリジウム系化合物ドーパントをハロゲン化銀微粒子乳剤に含有させて添加し、ハロゲン化銀粒子に沈着させることを特徴とする請求項1のハロゲン化銀乳剤。

【請求項3】 支持体上に少なくとも一種のハロゲン化銀粒子を含む感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該感光性層の少なくとも一層に含有されるハロゲン化銀乳剤が、請求項1又は2記載のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、詳しくは高照度不軌が改良され、高感度化されることを特徴とするハロゲン化銀乳剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 現在市販されているハロゲン化銀感光材料、及びそれを用いた画像形成方法は多種多様にわたり、あらゆる分野を利用されている。

【0003】 感光材料中に用いられているハロゲン化銀のハロゲン組成はその用途、目的によって様々であるが共通に求められていることは、高感度でカブリが低く硬調で粒状が細かく露光強度の変化によって感度、階調の変化が少なく、処理性に優れていることである。この目的を達成するために、ハロゲン化銀乳剤に金属化合物を用いる試みは古くから検討されてきた。

【0004】 ハロゲン化銀写真感光材料において一般に用いられるドーパントとしては、正四面体型の六配位金属錯体が一般的に知られている。ここで「ドーパント」とはハロゲン化銀結晶中に銀、またはハライドイオン以外に含ませる全ての化合物を指す。特に、中心金属が遷移金属（元素周期律表の3～12族）である金属錯体は、ドーパントとしてハロゲン化銀乳剤の改質を目的に多数の研究がなされている。

【0005】 写真の相反則が成立する場合（すなわち、相反則不軌が全くない場合）、写真乳剤の感度は、露光強度と露光時間の各値に關係なくそれらの積が同じ値であれば一定になる。

【0006】 本発明において高照度相反則不軌は、露光量は同等であるが露光時間が異なる場合に、写真乳剤の感度が露光時間が短いほど低くなる現象を意味する。同

様に、低照度相反則不軌は露光量は同等であるが露光時間が異なる場合に、写真乳剤の感度が露光時間が長いほど低くなる現象を意味する。

【0007】 リサーチ・ディスクロージャー第308118、1～9章には、粒子核形成時、粒子成長時に導入された金属がドーパントとして粒子に入り、それらの含有率及び粒子内の位置に依存して写真性能を変えることができることと述べられている。

【0008】 遷移金属化合物をハロゲン化銀粒子形成中に添加した場合と、ハロゲン化銀粒子の沈殿後に添加した場合とでは、ハロゲン化銀乳剤における遷移金属化合物の写真効果に顕著な差があることが知られている。前者の場合、遷移金属化合物はハロゲン化銀粒子の中にドーパントとして取り込まれ、その量はごくわずかであるにもかかわらず、写真性能を効果的に変えることが一般的に知られている。

【0009】 後者の場合、遷移金属化合物は粒子表面に吸着されるが、しばしば解こう剤との相互作用で粒子に近づくことができないことが多い。粒子形成後に遷移金属化合物を添加して、遷移金属化合物がハロゲン化銀粒子内部に取り込まれている場合と同じ効果を得るためには、より高濃度の遷移金属化合物を添加する必要がある。つまり、化学増感中に遷移金属化合物を添加した場合は、写真効果が得られにくいことが一般的に認識されており、遷移金属化合物は粒子形成中にドーパントとして用いられてきた。

【0010】 ハロゲン化銀粒子の形成中に乳剤に添加する金属ドーピングと、ハロゲン化銀粒子の形成後に乳剤に遷移金属化合物を添加することによる金属増感剤との技術上の差異については、粒子の沈殿中に導入される遷移金属化合物についてリサーチ・ディスクロージャー第17643、1A章に、また、化学増感中に導入される遷移金属化合物について同リサーチ・ディスクロージャー111A章に記載がある。

【0011】 米国特許第4,126,472号には、ハロゲン化銀1モル当たり $10^{-4}$ ～ $10^{-6}$ モルの水溶性イリジウム塩の存在下でハロゲン化銀乳剤を熟成し、イリジウムを粒子表面改質剤として用いることが開示されている。

【0012】 欧州特許第242,190号には、3、4、5または6個のシアン化合物配位子を有する3価のロジウムのうち1種以上の錯体化合物存在下で生成するハロゲン化銀粒子からなるハロゲン化銀乳剤での高照度不軌の減少が開示されている。

【0013】 米国特許第3,690,888号には、多価金属イオンを含有するハロゲン化銀の製法において主としてアクリル系ポリマーからなる解こう剤の存在下にハロゲン化銀粒子を作る工程を含む方法が開示されている。多価金属イオンとして、特に、ビスマス、イリジウム、鉛、及び/またはオスミウムイオンが挙げられてい

る。

【0014】一方、米国特許第4,835,093号、同4,933,272号、同4,981,781号、同5,037,732号、同4,937,180号、同4,945,035号等には、金属イオンと配位錯体を形成できる配位子が、粒子結晶構造に入ることができ、遷移金属イオン単独の組み込みによっては実現されない写真性能の改良が開示されている。

【0015】欧州特許第336,425号、同336,426号、特開平2-20853号、同2-20854号には、少なくとも四つのシアン配位子を有する六配位のレニウム、ルテニウム、オスミウム及びイリジウム金属錯体の存在下において調整され、感度、階調及び経時安定性の向上及び低照度不軌の改良を目的としたハロゲン化銀乳剤が記載されている。

【0016】また、欧州特許第336,427号、特開平2-20852号には、ニトロシルまたはチオニトロシル配位子を含む六配位のバナジウム、クロム、マンガ、鉄、ルテニウム、オスミウム、レニウム及びイリジウム金属錯体により中照度感度を低下させることなく低照度相反則不軌が改良されたハロゲン化銀乳剤が開示されている。

【0017】更に、欧州特許第336,689号、特開平2-20855号には、六配位のレニウム錯体の配位子が、ハロゲン、ニトロシル、チオニトロシル、シアン、水、チオシアンとの組み合わせられた金属錯体により感度が制御され、低照度相反則不軌が改良された乳剤が開示されている。

【0018】特開平3-118535号には六配位金属錯体の一つの配位子がカルボニルである遷移金属錯体、同3-118536号には六配位金属錯体の二つの配位子が酸素である遷移金属錯体を内部に含有する乳剤が、写真性能について有効であることが開示されている。

【0019】米国特許第5,132,203号には、少なくとも四つのシアン配位子を有する六配位の8族金属錯体を亜表面に含有し、20~350Åの粒子表面層には前記錯体を含まない平板状粒子は高感度であることが開示されている。更に欧州特許第508,910号には、六シアノ錯体を亜表面にドーブし、20~350Åの粒子表面層には該錯体を含有せず、且つ暗色色素を添加して色増感したハロゲン化銀乳剤が開示されている。これらの特許では六シアノ錯体は、粒子表面近くに存在させた方が感度が高いが、粒子表面には存在させない方がよいことが開示されている。即ち、六配位シアノ金属錯体を粒子にドーブする際、そのドーブ位置はハロゲン化銀粒子の亜表面がよいが、表面そのものに錯体が存在した場合に高感度を得る方法については全く開示されていない。

【0020】6配位シアノ金属錯体とゼラチンとの相互作用により発生するシアンは、金イオンと安定な金シア

ン錯体を形成して乳剤媒体中に安定に存在する。このため、金イオンはもはや、粒子表面に吸着することが困難になり化学増感による写真効果が低下することから、6配位シアノ金属錯体はハロゲン化銀粒子の亜表面にドーブされてきたが、十分な感度を得ることができていなかった。

【0021】特開平6-242537号には、ハロゲン化銀に6配位シアノ金属錯体をドーブする工程において、ドーブ中の一部、あるいは全てで、pHの値を7.0以上にすることにより、該錯体を粒子表面に存在させながら、その効果を最大限に引き出している。特開平6-289512号には、ハロゲン化銀に6配位シアノ金属錯体をドーブする工程、及びそれ以後にアミノ基、またはカルボキシル基を無効にしたゼラチン（例えば、フタル化ゼラチン、エステル化ゼラチン）、または酸化処理ゼラチンを存在させることにより、高感度を得る方法が開示されている。特開平8-29905号には、ハロゲン化銀粒子がゼラチンとシアノ錯体との反応を阻害する化合物、例えば亜鉛、セシウム、銅、鉛、カルシウム、バリウム、または、マグネシウムの塩の存在下で粒子形成をさせ高感度を得る方法が開示されている。

【0022】特開平2-234351号にはハロゲン化銀粒子の一部或いは全部に均一に多価金属イオンを含有させて広い照度域で高感度低カブリを得る方法が開示されている。

【0023】また、特開平8-314043号、特開平8-328182号には周期律表の8族（Fe, Ru, Os）系ドーバントとイリジウム系ドーバントをハロゲン化銀粒子の中の異なる領域にドーブすることによって低照度不軌改良と写真スピードを増加する方法が開示されている。

【0024】しかしながら、上記の何れの公知例においてもイリジウム系ドーバントと8族以外の金属元素とを用い、それらのドーブ領域を分離することによって高照度不軌改良の方法を開示した例はなく、またハロゲン化銀乳剤の高感度化についても未だ不十分であった。

【0025】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、イリジウム系ドーバントと周期律表の第4、5、6周期の第3族から第7族或いは第9族から第14族のうちの少なくとも一種の金属を中心とする錯体或いはその金属イオンそのものからなる金属化合物ドーバントをハロゲン化銀粒子の異なる領域に含有させることにより高照度不軌改良及び/或いは高感度-低カブリ化されたハロゲン化銀乳剤及びハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明の上記目的は、下記に示す項目により達成された。

【0027】(1) ハロゲン化銀粒子が、周期律表の

第4、5、6周期の第3族から第7族或いは第9族から第14族のうちの少なくとも一種の金属を中心とする錯体或いはその金属イオンである金属化合物ドーパントとイリジウム系化合物ドーパントとを組み合わせて含み、且つ粒子中のイリジウム系化合物ドーパント含有部と金属化合物ドーパント含有部とが異なるハロゲン化銀粒子を含有することを特徴とするハロゲン化銀乳剤。

【0028】(2) ハロゲン化銀粒子に含まれるイリジウム系化合物ドーパントをハロゲン化銀微粒子乳剤に含有させて添加し、ハロゲン化銀粒子に沈着させることを特徴とする前記1のハロゲン化銀乳剤。

【0029】(3) 支持体上に少なくとも一種のハロゲン化銀粒子を含む感光性層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、該感光性層の少なくとも一層に含有されるハロゲン化銀乳剤が、前記1又は2記載のハロゲン化銀乳剤であることを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0030】以下に本発明について詳細な説明を記す。相反則不軌を縮小するため及び/或いはそのほかの目的に用いられるイリジウム系ドーパントの一般的な調査が、Photographic Science and Engineering, Vol. 24, No. 6, Nov/Dec 1980, pp 265-267に記載されている。イリジウム系ドーパントを始めとする相反則不軌を縮小するためのドーパントの更に一般的な調査が、Research Disclosure, Vol. 365, Sep 1994, Item 36544, Section I 乳剤粒子及びその調整法, Section D 粒子の変性条件及び調節に記載されている。本発明により、高感度な写真乳剤が得られる原因は定かではないが、一つの説明として以下のような推定機構が考えられる。

【0031】一般的にイリジウム系ドーパントは深い電子トラップとして作用すると考えられている。一方、ハロゲン化銀乳剤粒子中にドーパされた本発明の8族以外の金属を中心とするドーパントは、イリジウム系ドーパントと比べて浅い電子トラップを与える。これは、本発明のドーパントの最低空軌道(LUMO)がハロゲン化銀の伝導帯(CB)近傍に存在するようになるためである。本発明のドーパントがドーパされた乳剤粒子においては光電子は一時的にこの浅い電子トラップに捕獲される。

【0032】光が粒子によって吸収されると正孔と電子の対が形成され、電子は粒子の結晶構造内を自由に動くことができる。シアノ配位子は、配位子場分裂が大きく浅い電子トラップを与えやすく、そのため高感度乳剤を与えやすい。本発明の金属錯体がドーパされた乳剤粒子においても、配位子の選択により浅い電子トラップの機能を付与することができるため、光電子は一時的にこの浅い電子トラップに捕獲される。本発明のように浅

い電子トラップが高濃度に存在する場合には、電子が浅い電子トラップから出てきても、再び近くにある浅い電子トラップに捕獲される確率が高い。このように、光電子は浅いトラップを出たり入ったりしながら、比較的長い時間寿命をもつことが可能となり、これによって、銀核形成、すなわち潜像形成に寄与する確率を上げることができる。このように、潜像形成のために電子を粒子内にとどめることによって、乳剤の感度を増加させることができる。

【0033】しかしながら、従来のドーパ乳剤では高照度不軌が改良されておらず、写真感度も不十分であった。

【0034】例えば、特開平2-234351号にはハロゲン化銀粒子の一部或いは全部に均一に多価金属イオンを含有させて広い照度域で高感度低カブリを得る方法が開示されているが、浅い電子トラップと比較的深い電子トラップとが同一相に含有されることによって浅い電子トラップの効果が消失し、高感度化が達成され得ない恐れが多分にある。

【0035】また、特開平8-314043号、特開平8-328182号には周期律表の8族(Fe, Ru, Os)系ドーパントとイリジウム系ドーパントをハロゲン化銀粒子の中の異なる領域にドーパすることによって低照度不軌改良と写真スピードを増加する方法が開示されているが、高照度改良には触れず、高感度化も未だ不十分である。

【0036】本発明においては、比較的深い電子トラップを与えるイリジウム系ドーパントと浅い電子トラップを与える8族以外の金属錯体或いは金属イオンそのものを粒子中の異なる領域にドーパすることによって、高照度改良と高感度化を同時に達成している。

【0037】本発明においてハロゲン化銀粒子に含有される金属化合物ドーパントを構成する錯体の中心金属或いは金属イオンは、周期律表の第4、5、6周期の第9族から第13族の元素から成ることが好ましく、さらに第4、5、6周期の第9族あるいは第13族の元素から成ることがより好ましく、第4、5、6周期の第13族の元素(Ga, In, Tl)から成ることがもっとも好ましい。

【0038】本発明においてハロゲン化銀粒子に含有される金属化合物ドーパントを構成する錯体の配位子としては各々独立に選定可能であるが、全配位子の内少なくとも四つはアニオン性配位子であり且つ少なくとも一個はハロゲン化物イオンよりも高い電子吸引性を示すことが望ましい。

【0039】電子吸引性の一般的な評価法は、Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity (James E. Huheey, 1972, Harper and Row, New York)

10

20

30

40

50

及び Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes (C. K. Jorgensen, 1962, Pergamon Press, London) に記載されている。

【0040】これらの文献から電子吸引性を付与する上での配位子の効率は、金属に結合した配位原子が  $C \rightarrow S \rightarrow O \rightarrow N \rightarrow C$  と変化するにつれて向上する。このため、 $CN^-$ 、 $CO$  が特に好適な配位子である。その他の好適な配位子として、チオシアネート ( $NCS^-$ )、セレンシアネート ( $NCS^-$ )、シアネート ( $NC O^-$ )、テルロシアネート ( $NCTe^-$ ) 及びアジド ( $N_3^-$ ) が挙げられる。

【0041】その他に用いることのできる配位子の例としては McDugleらの米国特許第4,933,272号、同第4,981,781号及び同第5,037,732号、Marchettらの米国特許第4,937,180号、Keevertらの米国特許第5,037,732号並びにOlmらの米国特許第5,360,712号に記載されている個々の各種配位子形の中から

20 選ぶことができる。

【0042】本発明に用いられる金属化合物ドーパントの具体的な例としては  $CdBr_2$ 、 $CdCl_2$ 、 $Cd(NO_3)_2$ 、 $ZnCl_2$ 、 $InCl_3$ 、 $Ga(NO_3)_3$ 、 $TlCl_3$ 、 $TlCl$ 、 $Pb(NO_3)_2$ 、 $KRe(CN)_6$ 、 $KRh(CN)_6$ 、 $KRe(bpy)(CN)_6$ 、 $KRh(SCN)(CN)_6$ 、 $KRe(CN)_6$ 、 $(OCN)_6$ 、 $KRh(CO)(CN)_6$ 、 $KRe(CN)_6$ 、 $(SCN)_6$ 、 $KRh(CN)_6$ 、 $(N_3)_6$ 、 $KRe(CN)_6$ 、 $C1$ 、 $KRh(CN)_6$ 、 $C1$ などが挙げられ、また、特願平9-263826、特願平9-357173に記載のハロゲン化銀への吸着基を有する配位子を含む金属錯体のうち、中心金属が周期律表の第4、5、6周期の第3族から第7族或いは第9族から第14族に含まれる錯体を使用することも可能である。

【0043】本発明においてイリジウム系ドーパントがハロゲン化銀粒子に含有されるドーパ形態として、好ましくは  $Ir$  を中心金属とする六配位錯体の形で粒子の結晶格子構造中に内蔵され、より好ましくは六個の配位子の内四つ以上がハロゲン化物系アニオンであり、もっとも好ましくは  $(IrBr_6)^{3-}$  或いは  $(IrCl_6)^{3-}$  の形で内蔵されるものである。

【0044】ドーパ領域についてはイリジウム系ドーパントと金属化合物ドーパントとのどちらを粒子内部側に含有させるかは、粒子の沃度組成等に応じて好ましい方を選択すれば良く、一律には決められないが大抵の場合イリジウム系ドーパントを粒子内部側に含有させる方が好ましい。

【0045】ドーパ領域を分けることについて、各々のドーパ領域の間にどちらのドーパントも含有されない中

間領域を必ずしも設ける必要はないが、一粒子の総銀量の5%以上50%以下の中間領域を設けることが好ましく、一粒子の総銀量の10%以上40%以下の中間領域を設けることがより好ましい。

【0046】ドーパントの濃度は、イリジウム系ドーパントと金属化合物ドーパントとも好ましくは粒子の銀1molあたり  $1 \times 10^{-1} \sim 5 \times 10^{-7}$  mol、より好ましくは銀1molあたり  $5 \times 10^{-1} \sim 1 \times 10^{-4}$  mol である。

10 【0047】次に、本発明に用いるハロゲン化銀粒子について説明する。本発明のハロゲン化銀粒子は、臭化銀、塩化銀、沃化銀、塩臭化銀、塩沃化銀、沃臭化銀、塩沃臭化銀である。それ以外の銀塩、例えばロダゲン、硫化銀、セレン化銀、炭酸銀、リン酸銀、有機酸銀が別粒子として、あるいはハロゲン化銀粒子の一部として含まれていても良い。現像、脱酸、(漂白、定着及び漂白定着)工程の迅速化が望まれる時には塩化銀含有量が多いハロゲン化銀粒子が望ましい。また適度に現像を抑制させる場合には沃化銀を含有することが好ましい。好ましい沃化銀含有量は目的の感光材料によって異なる。例えばX-ray感材では0.1~15モル%、グラフィックアート及びマイクロ感材では0.1~5モル%が好ましい範囲である。カラーネガに代表される撮影感材の場合には好ましくは、1~30%の沃化銀を含むハロゲン化銀粒子であり、更に好ましくは5~20モル%、特に好ましくは8~15モル%である。沃臭化銀粒子に塩化銀を含有させるのは格子ひずみを緩和させる上で好ましい。

30 【0048】本発明のハロゲン化銀粒子はその粒子中に、ハロゲン組成に関して分布あるいは構造を有することが好ましい。その典型的なものは特公昭43-13162号、特開昭61-215540号、同60-22845号、同60-143331号、同61-75337号などに開示されているような粒子の内部と表面が異なるハロゲン組成を有するコア-シェル型あるいは二重構造型の粒子である。また単なる二重構造でなく、特開昭60-222844号に開示されているような三重構造、あるいはそれ以上の多層構造にすることや、コア-シェルの二重構造の粒子の表面に異なる組成を有するハロゲン化銀を薄くつけたることができる。

40 【0049】2つ以上のハロゲン化銀が混晶として、あるいは構造をもって存在するハロゲン化銀の場合に粒子間のハロゲン組成分布を制御することが重要である。粒子間のハロゲン組成分布の測定法に関しては特開昭60-254032号に記載されている。粒子間のハロゲン分布が均一であることは望ましい特性である。特に変動係数20%以下の均一性の高い乳剤は好ましい。別の好ましい形態は粒子サイズとハロゲン組成に相関がある乳剤である。例として大サイズ粒子ほどヨード含量が高く、一方、小サイズはヨード含量が低いような相関が

ある場合である。目的により逆の相関、他のハロゲン組成での相関を選ぶことができる。この目的のために組成の異なる2つ以上の薬剤を混合させることが好ましい。

【0050】ハロゲン化銀粒子の表面近傍のハロゲン組成を制御することは重要である。表面近傍の活性化銀含量を高くする、あるいは塩化銀含量を高くすることは、色素の吸着性や現象速度を変えるので目的に応じて選ぶことができる。表面近傍のハロゲン組成を変える場合には、粒子全体を包み込む構造でも、粒子の一部分にのみ付着させる構造のどちらも選ぶことができる。例えば(100)面と(111)面からなる14面体粒子の一方の面のみのハロゲン組成を変える、あるいは平板粒子の主平面と側面の方のハロゲン組成を変える場合である。

【0051】本発明のハロゲン化銀粒子は双晶面を含まない正常晶でも、日本写真学会編、写真工業の基礎、銀塩写真編(コロナ社)、P. 163に解説されているような例、例えば双晶面を一つ含む一重双晶、平行な双晶面を2つ以上含む平行多重双晶、非平行な双晶面を2つ以上含む非平行多重双晶などから目的に応じて選んで用いることができる。また形状の異なる粒子を混合させる例は米国特許第4, 865, 964号に開示されているが、必要によりこの方法を選ぶことができる。正常晶の場合には(100)面からなる立方体、(111)面からなる八面体、特公昭55-42737号、特開昭60-228442号に開示されている(110)面からなる12面体粒子を用いることができる。さらに、Journal of Imaging Science, 30巻、247ページ、1986年に報告されているような(211)を代表とする(h11)面粒子、(331)を代表とする(hh1)面粒子、(210)面を代表とする(hk0)面粒子と(321)面を代表とする(hk1)面粒子も調製法に工夫を要するが、目的に応じて選んで用いることができる。(100)面と(111)面から一つの粒子に共存する14面体粒子、(100)面と(110)面が共存する粒子など、2つの面あるいは多数の面が共存する粒子も目的に応じて選んで用いることができる。粒子の撮影面積の円相当直径を粒子厚みで割った値をアスペクト比と呼び、平板状粒子の形状を規定している。アスペクト比が1より大きい平板状粒子は本発明のハロゲン化銀粒子として使用できる。平板状粒子は、クリーブ著「写真の理論と実際」(Cleave,

Photography Theory and Practice (1930)), 131頁; ガトフ著、フォトグラフィックサイエンス・アンド・エンジニアリング(Guttoff, Photographic Science and Engineering), 第14巻、248~257頁(1970年); 米国特許第4, 434, 226号、同第4, 414, 310号、同第4, 433, 048号、同第4, 439, 520号および英国特許第2, 112, 157号などに記載の方法

により調製することができる。平板状粒子を用いた場合、被覆力が上がること、増感色素による増感効率が上がることなどの利点があり、先に引用した米国特許第4, 434, 226号に詳しく述べられている。粒子の全投影面積の80%以上の平均アスペクト比として、1以上100以下が望ましい。より好ましくは2以上20以下であり、特に好ましくは3以上10以下である。アスペクト比が高くなり過ぎると圧力低下などを生じるので好ましくない。平板状粒子の形状として三角形、六角形、円形などを選ぶことができる。米国特許第4, 797, 354号に記載されているような六辺の長さがほぼ等しい正六角形は好ましい形態である。

【0052】平板状粒子の粒子サイズとして粒子の投影面積の円相当直径を用いることが多いが、米国特許第4, 748, 106号に記載されているような平均直径が0.6μm以下の粒子は高画質化にとって好ましい。また平板状粒子の形状として粒子厚みを0.5μm以下、より好ましくは0.3μm以下に限定するものは鮮鋭度を高める上で好ましい。さらに特開昭63-163451号に記載されている粒子の厚みと双晶面の面間距離を規定した粒子も好ましいものである。

【0053】また、粒子サイズ分布の狭い単分散の平板状粒子を用いるとさらに好ましい結果が得られることがある。米国特許第4, 797, 354号および特開平2-838号には平板化率がよく単分散の六角平板状粒子の製造法が記載されている。また、欧州特許第514, 742号にはポリアルキレンオキサイドブロックポリマーを用いて粒子サイズ分布の変動係数が10%未満の平板状粒子を製造する方法についての記載がある。これらの平板状粒子を本発明に用いることは好ましい。さらに、粒子厚みの変動係数が30%以下の厚みの均一性が高い粒子も好ましい。

【0054】平板状粒子の場合には透過型の電子顕微鏡により転位線の観察が可能である。転位線を全く含まない粒子、数本の転位線を含む粒子あるいは多数の転位線を含む粒子を目的に応じて選ぶことは好ましい。また粒子の結晶方位の特定の方向に対して直線的に導入された転位線あるいは曲った転位線を選ぶこともできるし、粒子全体に渡って導入する、あるいは粒子の特定の部分にのみ導入する、例えば粒子のフリンジ部に限定して転位を導入する、などのなかから選ぶことができる。転位線の導入は平板状粒子の場合だけでなく正常晶粒子あるいはジャガイモ粒子に代表される不定型粒子の場合にも好ましい。この場合にも粒子の頂点、稜などの特定の部分に限定することは好ましい形態である。

【0055】本発明のハロゲン化銀粒子は欧州特許第96, 727B1号、同第64, 412B1号などに開示されているような粒子に丸みをもたす処理、あるいは西独特許第2, 306, 447C2号、特開昭60-221320号に開示されているような表面の改質を行っ

てもよい。

【0056】粒子表面が平坦な構造が一般的であるが、意図して凹凸を形成することは場合によって好ましい。特開昭58-106532号、同60-21320号に記載されている結晶の一部分、例えば頂点あるいは面の中央に穴をあける方法、あるいは米国特許第4,643,966号に記載されているラッフル粒子がその例である。

【0057】本発明のハロゲン化銀粒子及び最終的に得られる粒子の粒子サイズは電子顕微鏡を用いた投影面積の円相当直径、投影面積と粒子厚みから算出する粒子体積の球相当直径あるいはコールターカウンター法による体積の球相当直径などにより評価できる。球相当直径として0.05μm以下の超微粒子から、10μmを超える粗大粒子のなかから選んで用いることができる。好ましくは0.1μm以上3μm以下の粒子を感光性ハロゲン化銀粒子として用いることである。

【0058】本発明のハロゲン化銀粒子または最終的に得られる粒子は粒子サイズ分布の広い、いわゆる多分散乳剤でも、サイズ分布の狭い単分散乳剤でも目的に応じて選んで用いることができる。サイズ分布を表わす尺度として粒子の投影面積相当直径あるいは体積の球相当直径の変動係数を用いる場合がある。単分散乳剤を用いる場合、変動係数が25%以下、より好ましくは20%以下、さらに好ましくは15%以下のサイズ分布の乳剤を用いるのがよい。

【0059】単分散乳剤を粒子数あるいは重量で平均粒子サイズ $\pm 30\%$ 以内に全粒子の80%以上が入るような粒子サイズ分布と規定する場合もある。また感光材料が目標とする階調を満足させるために、実質的に同一の感色性を有する乳剤層において粒子サイズの異なる2種以上の単分散ハロゲン化銀乳剤を同一層に混合または別層に重層塗布することができる。さらに2種類以上の多分散ハロゲン化銀乳剤あるいは単分散乳剤と多分散乳剤との組合せを混合あるいは重層して使用することもできる。

【0060】本発明のハロゲン化銀粒子は、グラフィケデ著「写真の物理と化学」、ポールモンテル社刊(P. G. Lafkides, Chimie et Physique Photographique Paul Montel, 1967)、ダフィン著「写真乳剤化学」、フォーカルプレス社刊(G. F. Duffin, Photographic Emulsion Chemistry (Focal Press, 1966)、ゼリグマン等著「写真乳剤の製造と塗布」、フォーカルプレス社刊(V. L. Zelickman et al, Making and Coating Photographic Emulsion, Focal Press, 1964)などに記載された方法を用いて調製することができ、すなわち、酸性法、中性法、アンモニ

ア法等のいずれもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の下において形成させる方法(いわゆる逆混合法)を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀粒子の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわち、いわゆるコントロール・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀粒子が得られる。

【0061】乳剤調製用の反応容器にあらかじめ沈殿形成したハロゲン化銀粒子を添加する方法、米国特許第4,334,012号、同第4,301,241号、同第4,150,994号は場合により好ましく、これらは種結晶として用いることができるし、成長用のハロゲン化銀として供給する場合も有効である。後者の場合粒子サイズの小さい乳剤を添加するのが好ましく、添加方法として一度に全量添加、複数回に分けて添加あるいは連続的に添加するなどのなかから選んで用いることができる。また表面を改質させるために種々のハロゲン組成の粒子を添加することも場合により有効である。

【0062】ハロゲン化銀粒子のハロゲン組成の大部分あるいはごく一部分をハロゲン変換法によって変換させる方法は米国特許第3,477,852号、同第4,142,900号、欧州特許第273,429号、同第273,430号、西独公開特許第3,819,241号などに開示されており、有効な粒子形成法である。より難溶性の銀塩に変換するのに可溶性ハロゲンの溶液あるいはハロゲン化銀粒子を添加することができる。一度に変換する、複数回に分割して変換する、あるいは連続的に変換するなどの方法から選ぶことができる。

【0063】粒子成長を一定濃度、一定流速で可溶性銀塩とハロゲン塩を添加する方法以外に、英国特許第1,469,480号、米国特許第3,650,757号、同第4,242,445号に記載されているように濃度を変化させる、あるいは流速を変化させる粒子形成法は好ましい方法である。濃度を増加させる、あるいは流速を増加させることにより、供給するハロゲン化銀量を添加時間の一次関数、二次関数、あるいはより複雑な関数で変化させることができる。また必要により供給ハロゲン化銀を減量することも場合により好ましい。さらに溶液組成の異なる複数個の可溶性銀塩を添加する、あるいは溶液組成の異なる複数個の可溶性ハロゲン塩を添加する場合に、一方を増加させ、もう一方を減少させるような添加方式も有効な方法である。

【0064】可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩の溶液を反応させる時の混合器は米国特許第2,996,287号、同第3,342,605号、同第3,415,650号、同第3,785,777号、西独公開特許第2,556,885号、同第2,555,364号に記載さ

10

20

30

40

50



れている方法のなかから選んで用いることができる。

【0065】熟成を促進する目的に対してハロゲン化銀溶剤が有用である。例えば熟成を促進するのに過剰量のハロゲンイオンを反応器中に存在せしめることが知られている。また他の熟成剤を用いることもできる。これらの熟成剤は銀およびハロゲン化合物を添加する前に反応器中の分散媒中に全量を配合しておくことができるし、ハロゲン化合物、銀塩または溶解剤を加えると共に反応器中に導入することもできる。別の変形態様として、熟成剤をハロゲン化銀塩および銀塩添加段階で独立して導

入することもできる。  
【0066】熟成剤として、アンモニア、チオシアン酸塩（例えば、ロダンカリ、ロダンアンモニウム）、有機チオエーテル化合物（例えば、米国特許第3,574,628号、同第3,021,215号、同第3,057,724号、同第3,038,805号、同第4,276,374号、同第4,297,439号、同第3,704,130号、同第4,782,013号、特開昭57-104926号などに記載の化合物）、チオン化合物（例えば、特開昭53-82408号、同55-77377号、米国特許第4,782,013号などに記載されている四置換チオウレヤ、特開昭53-144319号に記載されている化合物）や、特開昭57-202531号に記載されているハロゲン化銀粒子の成長を促進しうるメルトカプト化合物、アミン化合物（例えば、特開昭54-100717号など）等があげられる。

【0067】本発明の乳剤の調製時に用いられる保護コロイドとして、及びその他の親水性コロイド層のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利であるが、そ

れ以外の親水性コロイドも用いることができる。  
【0068】例えば、ゼラチン誘導体、ゼラチンと他の高分子とのグラフトポリマー、アルブミン、カゼインのよな蛋白質；ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、セルロース硫酸エステル類の如きセルロース誘導体、アルギン酸ソーダ、澱粉誘導体のような糖誘導体；ポリビニルアルコール、ポリビニルアルコール部分アセタール、ポリ-N-ビニルピロリドン、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリビニルイミダゾール、ポリビニルピラゾールのような単一あるいは共重合体の如き多種の合成親水性高分子物質を用いることができる。

【0069】ゼラチンとしては石灰処理ゼラチンのほか、酸処理ゼラチンやBull. Soc. Sci. Photo. Japan, No. 16, P30 (1966) に記載されたような酵素処理ゼラチンを用いてもよく、また、ゼラチンの加水分解物や酵素分解物も用いることができる。

【0070】本発明の乳剤は脱塩のために水洗し、新しく用意した保護コロイド分散にすることが好ましい。水

洗の温度は目的に応じて選べるが、5℃～50℃の範囲で選ぶことが好ましい。水洗時のpHも目的に応じて選べるが2～10の間で選ぶことが好ましい。さらに好ましくは3～8の範囲である。水洗時のpAgも目的に応じて選べるが5～10の間で選ぶことが好ましい。水洗の方法としてヌードル水洗法、半透膜を用いた透析法、遠心分離法、凝析沈降法、イオン交換法のなかから選んで用いることができる。凝析沈降法の場合には硫酸塩を用いる方法、有機溶剤を用いる方法、水溶性ポリマーを用いる方法、ゼラチン誘導体を用いる方法などから選ぶことができる。

【0071】米国特許第3,772,031号に記載されているようなカルコゲナイド化合物を乳剤調製中に添加する方法も有用な場合がある。S、Se、Te以外にもシアン塩、チオシアン塩、セレンシアン酸、炭酸塩、リン酸塩、酢酸塩を存在させてもよい。

【0072】本発明のハロゲン化銀粒子は硫黄増感、セレン増感、金増感、パラジウム増感又は貴金属増感の少なくとも1つをハロゲン化銀粒子の製造工程の任意の工程で施すことができる。2種以上の増感法を組み合わせることは好ましい。どの工程で化学増感するかによって種々のタイプの乳剤を調製することができる。粒子の内部に化学増感核をうめ込むタイプ、粒子表面から浅い位置にうめ込むタイプ、あるいは表面に化学増感核を作るタイプがある。本発明の乳剤は目的に応じて化学増感核の場所を選ぶことができる。一般に好ましいのは表面近傍に少なくとも一種の化学増感核を作った場合である。

【0073】本発明で好ましく実施しうる化学増感の一つはカルコゲナイド増感と貴金属増感の単独又は組合せであり、ジェームス (T. H. James) 著、ザ・フォトグラフィック・プロセス、第4版、マクミラン社刊、1977年、(T. H. James, The Theory of the Photographic Process, 4th ed, Macmillan, 1977) 67-76頁に記載されるように活性ゼラチンを用いて行うことができる。またリサーチ・ディスクロージャー120巻、1974年4月、12008;リサーチ・ディスクロージャー、34巻、1975年6月、13452;米国特許第2,642,361号、同第3,297,446号、同第3,773,031号、同第3,857,711号、同第3,901,714号、同第4,226,018号、および同第3,904,415号、並びに英国特許第1,315,755号に記載されるようにpAg5～10、pH5～8および温度30～80℃において硫黄、セレン、テルル、金、白金、パラジウムまたはこれら増感剤の複数の組合せとすることができ、貴金属増感においては、例えば、金、白金、パラジウムの貴金属塩を用いることができ、中でも特に金増感、パラジウム増感および両者の併用が好ましい。金増感の場合には、例えば、塩化金酸、カリ

ウムクロロオーレート、カリウムオトリチオシアネート、硫化金、金セレンイドの公知の化合物を用いることができる。パラジウム化合物はパラジウム2価塩または4価の塩を意味する。好ましいパラジウム化合物は、 $M, PdX_4$  または  $M, PdX_2$  で表される。ここでMは水素原子、アルカリ金属原子またはアンモニウム基を表す。Xはハロゲン原子を表し、酸素、臭素または碲素原子を表す。

【0074】具体的には、例えば、 $K_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$ 、 $(NH_4)_2PdCl_4$ 、 $Li_2PdCl_4$ 、 $Na_2PdCl_4$  または  $K_2PdBr_4$  が好ましい。金化合物およびパラジウム化合物はチオシアン酸塩あるいはセレンシアン酸塩と併用することができる。

【0075】硫黄増感剤として、ハイボ、チオ尿素系化合物、ログニン系化合物および米国特許第3,857,711号、同第4,226,018号および同第4,054,457号に記載されている硫黄含有化合物を用いることができる。いわゆる化学増感剤の存在下に化学増感することもできる。有用な化学増感剤には、アゼインデン、アザピリダジン、アザピリミジンのとき、化学増感の過程でかぶりを抑制し、且つ感度を増大するものとして知られた化合物が用いられる。化学増感剤改良剤の例は、米国特許第2,131,038号、同第3,411,914号、同第3,554,757号、特開昭58-1266526号および前述ダフィン著「写真乳化学」、138～143頁に記載されている。

【0076】本発明の乳剤は金増感を併用することが好ましい。金増感剤の好ましい量としてハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$  ～  $1 \times 10^{-1}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-3}$  ～  $5 \times 10^{-1}$  モルである。パラジウム化合物の好ましい範囲は  $1 \times 10^{-3}$  から  $5 \times 10^{-1}$  である。チオシアン化合物あるいはセレンシアン化合物の好ましい範囲は  $5 \times 10^{-4}$  ～  $1 \times 10^{-1}$  である。

【0077】本発明のハロゲン化銀粒子に対して使用する好ましい硫黄増感剤量はハロゲン化銀1モル当り  $1 \times 10^{-4}$  ～  $1 \times 10^{-1}$  モルであり、さらに好ましいのは  $1 \times 10^{-3}$  ～  $5 \times 10^{-1}$  モルである。

【0078】本発明の乳剤に対して好ましい増感法としてセレン増感がある。セレン増感において、公知の不安定セレン化合物を用い、具体的には、例えば、コロイド状金属セレンウム、セレン尿素類（例えば、N、N-ジメチルセレン尿素、N、N-ジエチルセレン尿素等）、セレンケトン類、セレンアミド類のようなセレン化合物を用いることができる。セレン増感は硫黄増感あるいは貴金属増感あるいはその両方と組み合わせて用いた方が好ましい場合がある。

【0079】また、本発明の乳剤は還元増感が施されていてもよい。用いることのできる還元増感法としては、たとえば、Photographic Sensiti-

vity (谷忠昭著、Oxford University Press 1995) の180ページからの記載に各種の還元増感法が示されている。しかし、還元増感の手法は各種知られており、これらに限定されない。すなわち、ハロゲン化銀乳剤に公知の還元剤を添加する方法、銀熱成と呼ばれる  $pAg$  1～7の低  $pAg$  の雰囲気中で成長させるあるいは熱成させる方法、特開平10-26810号に示されているような高  $pH$  熱成と呼ばれる  $pH$  8～11の高  $pH$  の雰囲気中で成長させるあるいは熱成させる方法などが知られており、また二つ以上の方法を併用することもできる。還元増感剤を添加する方法は還元増感のレベルを微妙に調節できる点で好ましい方法である。

【0080】還元増感剤として第一錫塩、アミンおよびポリアミン酸、ヒドラジン誘導体、ホルムアジンスルフィン酸、シラン化合物、ボラン化合物などが公知である。本発明にはこれら公知の化合物から選んで用いることもできる。また2種以上の化合物を併用することもできる。還元増感剤として塩化第一錫、二酸化チオ尿素、ジメチルアミンボランが好ましい化合物である。さらに好ましくは、米国特許第5,389,510号に記載のアルキニルアミン化合物を選択することができる。還元増感剤の添加量は乳剤製造条件に依存するので添加量を選ぶ必要があるが、ハロゲン化銀1モル当り  $10^{-1}$  ～  $10^{-3}$  モルの範囲が適当である。また、還元増感剤としてアスコルビン酸およびその誘導体を用いることもできる。

【0081】アスコルビン酸化合物は、従来還元増感剤が好ましく用いられている添加量に比較して多量用いることが望ましい。例えば特公昭57-33572号には「還元剤の量は通常銀イオンにつき  $0.75 \times 10^{-1}$  ミリ当量 ( $8 \times 10^{-4}$  モル/ $AgX$ モル) を越えない。硝酸銀  $k$  gにつき  $0.1 \sim 1.0$  mg の量 (アスコルビン酸として、 $10^{-1} \sim 10^{-3}$  モル/ $AgX$ モル) が多くの場合効果的である。(換算値は発明者らによる)」と記述されている。米国特許第2,487,850号には「還元増感剤として錫化合物の用いることのできる添加量として  $1 \times 10^{-1}$  ～  $4 \times 10^{-4}$  モル」と記載されている。また特開昭57-179835号には二酸化チオ尿素の添加量としてハロゲン化銀1モル当り約  $0.01$  mg ～ 約  $2$  mg、塩化第一錫として約  $0.01$  mg ～ 約  $3$  mg を用いるのが適当であると記載されている。本発明に用いられるアスコルビン酸化合物は乳剤の粒子サイズ、ハロゲン組成、乳剤調製の温度、 $pH$ 、 $pAg$  など の要因によって好ましい添加量が依存するが、ハロゲン化銀1モル当り  $5 \times 10^{-3}$  ～  $1 \times 10^{-1}$  モルの範囲から選ぶことが望ましい。さらに好ましくは  $5 \times 10^{-3}$  モル ～  $1 \times 10^{-1}$  モルの範囲から選ぶことが好ましい。特に好ましいのは  $1 \times 10^{-3}$  モル ～  $1 \times 10^{-1}$  モルの範囲から選ぶことである。

【0082】還元増感剤は水あるいはアルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、アミド類などの溶媒に溶かし、粒子形成中、化学増感前あるいは後に添加することができる。乳剤製造工程のどの過程で添加してもよいが、特に好ましいのは粒子成長中に添加する方法である。あらかじめ反応容器に添加するものもよいが、粒子形成の適当な時期に添加する方が好ましい。また水溶性銀塩あるいは水溶性アルカリハライドの水溶液にあらかじめ還元増感剤を添加しておき、これらの水溶液を用いて粒子形成してもよい。また粒子形成に伴って還元増感剤の溶液を何回かに分けて添加しても連続して長時間添加するものも好ましい方法である。

【0083】本発明に用いられる写真乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止し、あるいは写真性能を安定化させる目的で、種々の化合物を含有させることができる。すなわち、チアゾール類、例えば、ペンソチアゾリウム塩、クロロイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、ニトロベンズイミダゾール類、プロモベンズイミダゾール類、メルカプトチアゾール類、メルカプトペンソチアゾール類、メルカプトベンズイミダゾール類、メルカプトチアアゾール類、アミノトリアゾール類、ペンソトリアゾール類、ニトロペンソトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類（特に1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール）；メルカプトビリジンジリ；メルカプトトリアジン類；例えば、オキサゾリンチオンのようなチオケト化合物；アザインデン類、例えば、トリアザインデン類、テトラアザインデン類（特に、4-ヒドロキシ置換（1, 3, 3a, 7）テトラアザインデン類）、ペンタアザインデン類のようなかぶり防止剤または安定剤として知られた、多くの化合物を加えることができる。例えば、米国特許第3,954,474号、同第3,982,947号、特公昭52-28660号に記載されたものを用いることができる。好ましい化合物の一つに特開昭63-212932号に記載された化合物がある。かぶり防止剤および安定剤は粒子形成前、粒子形成中、粒子形成後、水洗工程、水洗後の分散時、化学増感前、化学増感中、化学増感後、塗布前のいろいろな時期に目的に応じて添加することができる。乳剤調製中に添加して本来のかぶり防止および安定化効果を発現する以外に、粒子の晶壁を制御する、粒子サイズを小さくする、粒子の溶解性を減少させる、化学増感を制御する、色素の配列を制御するなど多目的に用いることができる。

【0084】本発明のハロゲン化銀粒子に吸着させる分増感色素としてはメチン色素があり、従って又最終的に得られる写真乳剤も、メチン色素類その他によって分増感されることが本発明の効果を発揮するものに好ましい。用いられる色素には、シアニン色素、メロシアン色素、複合シアニン色素、複合メロシアン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、ステリル色

素およびヘミオキサゾール色素が包含される。特に有用な色素は、シアニン色素、メロシアン色素、および複合メロシアン色素に属する色素である。これらの色素類には、塩基性複素環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、例えば、ピロリン核、オキサゾリン核、チオゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ビリジン核；これらの核に脂環式炭化水素環が融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、例えば、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサゾール核、ナフトオキサゾール核、ペンソチアゾール核、ナフトチアゾール核、ペンソセナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核が適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0085】メロシアン色素または複合メロシアン色素には、ケトメチレン構造を有する核として、例えば、ピラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2,4-ジオン核、チアゾリジン-2,4-ジオン核、ローダニン核およびチオアルビツール酸核のような5~6員複素環核を適用することができる。

【0086】これらの増感色素は単独に用いてもよいが、それらの組合せを用いてもよく、増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。その代表例は米国特許第2,688,545号、同第2,977,229号、同第3,397,060号、同第3,522,052号、同第3,527,641号、同第3,617,293号、同第3,628,964号、同第3,666,480号、同第3,672,898号、同第3,679,428号、同第3,703,377号、同第3,769,301号、同第3,814,609号、同第3,837,862号、同第4,026,707号、英国特許第1,344,281号、同第1,507,803号、特公昭43-4936号、同53-12375号、特開昭52-110618号、同52-109925号に記載されている。

【0087】増感色素とともに、それ自身分増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、かつ強色増感を示す物質を、乳剤中に含んでもよい。

【0088】本発明の好ましい分増感色素の添加時期はハロゲン化銀粒子形成後、微粒子添加前である。もっとも普通には化学増感の完了後塗布前までの時期に行なわれるが、米国特許第3,628,969号、および同第4,225,666号に記載されているように化学増感剤と同時期に添加し分増感を化学増感と同時に進行することも、特開昭58-113928号に記載されているように化学増感に先立って行なうことも出来、またハ

ロゲン化銀粒子沈澱生成の完了前に添加し分光増感を開始することも出来る。更にまた米国特許第4, 255, 666号に教示されているようにこれらの前記化合物を分けて添加すること、即ちこれらの化合物の一部を化学増感に先立って添加し、残部を化学増感の後で添加することも可能であり、米国特許第4, 183, 756号に開示されている方法を始めとしてハロゲン化銀粒子形成中のどの時期であってよい。

【0089】添加量は、ハロゲン化銀1モル当り、 $4 \times 10^{-4} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができるが、より好ましいハロゲン化銀粒子サイズ0.2~1.2 $\mu$ mの場合は約 $5 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-2}$ モルがより有効である。

【0090】本発明で得られる乳剤を感光材料とする際には、前記の種々の添加剤が用いられるが、それ以外にも目的に応じて種々の添加剤を用いることができる。

【0091】これらの添加剤は、より詳しくはリサーチ・ディスクロージャーItem 17643 (1978年12月)、同Item 18716 (1979年11月)および同Item 308119 (1989年12月)に記載されている。

(A-1液)

オセインゼラチン	38.0g
臭化カリウム	11.7g
水で	34.0l

(B-1液)

硝酸銀	810.0g
水で	3815ml

(C-1液)

臭化カリウム	567.3g
水で	3815ml

(D-1液)

オセインゼラチン	163.4g
$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O})_{m+1}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$ ( $m+n=9.77$ )の10%メタノール溶液	5.5ml
水で	3961ml

(E-1液)

硫酸(10%)	91.1ml
---------	--------

(F-1液)

5%酢酸水溶液	必要量
---------	-----

(G-1液)

アンモニア水(28%)	105.7ml
-------------	---------

(H-1液)

水酸化カリウム水溶液(10%) ( $m+n=9.77$ )の10%メタノール溶液	必要量 5.5ml
水で	3961ml

特開昭62-160128号記載の攪拌装置を用い、30℃で激しく攪拌したA-1液にE-1液を添加し、その後B-1液とC-1液とをダブルジェット法により各々279mlを1分間定速で添加し、ハロゲン化銀核の

【0092】本発明のハロゲン化銀乳剤は、更にいずれかの通常の方法により、種々の写真感光材料に使用することができる。重要な1つの態様として、本発明のハロゲン化銀乳剤は、少なくとも2層のハロゲン化銀乳剤層を有する多層写真感光材料に使用することが適している。例えばカラーネガフィルム、カラーリバーサルフィルムのような多層写真感光材料である場合、本発明のハロゲン化銀乳剤は上層側、下層側どちらか一方に用いても良く、共に用いても良い。

【0093】

【実施例】以下に本発明をより詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。以下に示す本発明の要件を満足する乳剤調製、乳剤及び写真要素の実施例を参照することにより、本発明をよりよく理解できる。感度は $\text{Cg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ の濃度を与える露光量E (Eは単位;ルクス・秒で表す)の逆数の対数の相対値で表す。

【0094】実施例1

(種乳剤T-1の調製)以下に示す方法によって、2枚の平行な双晶面を有する種乳剤T-1を調製した。

【0095】

生成を行った。

【0096】その後D-1液を添加し、31分かけて温度を60℃に上げ、さらにG-1液を添加し、H-1液でpHを9.3に調整し、6.5分間熟成を行った。そ

の後、F-1液でpHを5.8に調整し、その後、残りのB-1液とC-1液とをダブルジェット法により37分で加速添加し、直ちに常法にて脱塩を行った。この種乳剤を電子顕微鏡にて観察したところ、互いに平行な2枚の双晶面をもつECD(投影面積円換算粒径)=0.72 $\mu$ m、COV(粒径分布)=16%の単分散平板種

(A-2液)

オセインゼラチン

HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H  
(m+n=9.77)の10%メタノール溶液

種乳剤T-1

水で

(B-2液)

3.5N硝酸銀水溶液

(C-2液)

臭化カリウム

沃化カリウム

水で

(D-2液)

臭化カリウム

沃化カリウム

水で

(E-2液)

臭化カリウム

水で

(F-2液)

5.6%酢酸水溶液

(H-2液)

3.0重量%のゼラチンと沃化銀微粒子(ECD=0.05 $\mu$ m)から

成る微粒子乳剤

調製法を以下に示す。

【0099】0.254モルの沃化カリウムを含む5.0%のゼラチン溶液9942mlに10.59モルの硝酸銀と10.59モルの沃化カリウムを含む水溶液各々

(I-2液)

10%水酸化カリウム水溶液

反応容器内にA-2液を添加し、75℃にて激しく攪拌しながら、B-2液、C-2液、D-2液を表1に示した組み合わせに従って同時混合法によって添加を行い、

種結晶を成長させ、比較乳剤Em-1を調製した。  
【0101】ここで、B-2液、C-2液、D-2液の添加速度は、臨界成長速度を考慮し、添加時間に対して関数様に変化させ、成長している種粒子以外的小粒子の発生や、成長粒子間のオストワルド熟成による粒径分布の劣化が起こらないようにした。

【0102】結晶成長はまず、第1添加を反応容器内の溶液温度を75℃、pAgを8.9、pHを5.8にコントロールして行った。この第1添加でB-2液の65.8%を添加した。その後30分間で反応容器内の溶液温度を40℃に下げ、pAgを10.3に調整し、H

乳剤であった。

【0097】(比較乳剤Em-1の調製)種乳剤T-1と以下に示す溶液を用い、比較乳剤Em-1を調製した。

【0098】

519.9g

HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>(CH(CH<sub>2</sub>)CH<sub>2</sub>O)<sub>m</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H

(m+n=9.77)の10%メタノール溶液

4.5ml

5.3モル相当

18.0l

2787ml

1020g

29.1g

2500ml

618.5g

8.7g

1500ml

208.3g

1000ml

必要量

0.672モル相当

3092mlを35分間かけて等速添加し、微粒子を形成した。微粒子形成中の温度は40℃に制御し、pH、EAgは成りゆきとした。

【0100】

必要量

-2液を2分間定速で全量を添加し、直ちに第2添加を行った。第2添加は反応容器内の溶液温度を40℃、pAgを10.3、pHを5.0にコントロールして行い、B-2液の残りをすべて添加した。pAg及びpHのコントロールの為に、必要に応じてE-2液、F-2液、I-2液を添加した。

【0103】粒子形成後に、特開平5-72658号に記載の方法に従い脱塩処理を行い、その後ゼラチンを加えて分散し、40℃においてpAg8.06、pH5.8の乳剤を得た。これをEm-1とする。

【0104】この乳剤中のハロゲン化銀粒子を電子顕微鏡にて観察したところ、ECD=1.50 $\mu$ m、粒径分布14%の平均アスペクト比7.0の六角平板状単分散ハロゲン化銀粒子であった。

【0105】

【表1】

添加溶液	添加時間 (min.)	添加銀量 (%)	活性化含有率 (mol%)	添加区分
B-2, C-2	0.00	0.0	2.0	第1添加
	5.26	1.7	2.0	
	8.63	21.2	2.0	
	12.55	34.8	2.0	
	15.81	47.3	2.0	
	19.85	65.8	2.0	
B-2, D-2	0.00	65.8	1.0	第2添加
	6.23	73.8	1.0	
	12.62	82.5	1.0	
	18.67	91.1	1.0	
	24.42	100.0	1.0	

【0106】(比較乳剤Em-2の調製) [K, IrCl<sub>6</sub>含有] Em-1の作製条件を以下のように変更することで、Em-2を調製した。Em-1の作製において、粒子の中心を銀量が0%とすると50~55%の領域に含有されるように、K, IrCl<sub>6</sub>を水溶液で総銀量の1モル当たり6×10<sup>-1</sup>モル添加した。

【0107】(比較乳剤Em-3, 4, 5の調製) [I 20 nCl<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>含有] Em-1の作製条件を以下のように変更することで、Em-3とEm-4を調製した。Em-2の作製において銀量の65から70%を消費した段階で、InCl<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>をそれぞれ水溶液で4×10<sup>-1</sup>モル/モルAg添加した以外はEm-1の調製と同様の操作を行った。これらの乳剤をそれぞれEm-3, 4, 5とする。

【0108】(本発明乳剤Em-6, 7, 8の調製) [K, IrCl<sub>6</sub>+InCl<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>含有、中間領域なし] Em-1の作製において粒子の中心を銀量が0%とすると60~65%の領域に含有されるように、K, IrCl<sub>6</sub>を水溶液で総銀量の1モル当たり6×10<sup>-1</sup>モル添加した。更に銀量の65から70%に含有されるようにInCl<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>をそれぞれ水溶液で4×10<sup>-1</sup>モル/モルAg添加した以外はEm-1の調製と同様の操作を行った。これらの乳剤をそれぞれEm-6, 7, 8とする。

【0109】(本発明乳剤Em-9, 10の調製) [K 40 IrCl<sub>6</sub>+InCl<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>含有、中間領域5%]

Em-1の作製において粒子の中心を銀量が0%とすると55~60%の領域に含有されるように、K, IrCl<sub>6</sub>を水溶液で総銀量の1モル当たり6×10<sup>-1</sup>モル添加した。更に銀量の65から70%に含有されるようにInCl<sub>3</sub>, Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>をそれぞれ水溶液で4×10<sup>-1</sup>モル/モルAg添加した以外はEm-6の調製と同様の操作を行った。これらの乳剤をそれぞれEm-9, 10とする。

【0110】(本発明乳剤Em-11の調製) [K, IrCl<sub>6</sub>+InCl<sub>3</sub>含有、中間領域10%]

Em-6の作製において50~55%の領域に含有されるように、K, IrCl<sub>6</sub>を水溶液で総銀量の1モル当たり6×10<sup>-1</sup>モル添加した。更に銀量の65から70%に含有されるようにInCl<sub>3</sub>を水溶液で4×10<sup>-1</sup>モル/モルAg添加した以外はEm-6の調製と同様の操作を行った。この乳剤をEm-11とする。

【0111】(本発明乳剤Em-12の調製) [K, IrCl<sub>6</sub>(微粒子乳剤添加)+InCl<sub>3</sub>含有、中間領域10%]

添加総銀量の50~55%の領域に含有されるように、K, IrCl<sub>6</sub>を含む微粒子乳剤\*を、K, IrCl<sub>6</sub>の濃度が総銀量の1モル当たり6×10<sup>-1</sup>モルになるように添加した。更に銀量の65から70%に含有されるようにInCl<sub>3</sub>を水溶液で4×10<sup>-1</sup>モル/モルAg添加した以外はEm-6の調製と同様の操作を行った。但し、微粒子乳剤に含まれる銀量、ハロゲン化合物の量を当初の量より差し引いてB-2, C-2, D-2を添加した。この乳剤をEm-12とする。

【0112】微粒子乳剤\*の製法  
微粒子乳剤の調製法は以下の通り：0.06モルの臭化カリウムを含む6.0重量%のゼラチン溶液5000mlと、7.06モルの硝酸銀を含む水溶液2000mlと、7.06モルの臭化カリウム及び4.4×10<sup>-1</sup>モルのK, IrCl<sub>6</sub>を含む水溶液2000mlを、10分間かけて添加した。微粒子形成中のpHは硝酸を用いて2.0に、温度は40℃に制御した。粒子形成後に、炭酸ナトリウム水溶液を用いてpHを6.0に調整した。仕上がり重量は12.53kgであった。

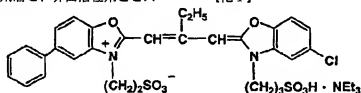
【0113】増感  
次に、上記乳剤Em-1~12それぞれに、次に示す増感を施した。乳剤試料0.5モルを40℃で溶解し、増感色素1、増感色素2および増感色素3を合計被覆率が約70%になるように1:1:1の割合で添加した。その後、トリフオスフィンセナイド、チオ硫酸ナトリウム、塩化金酸、チオシアン酸カリウムを添加し、常法に

従い、最適に化学増感を施した後、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラアザインデン (T A I)、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール (PMT) を添加した。

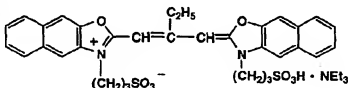
#### 【0114】単層感材試料作製

増感が施された乳剤 E m-1 ~ 12 のドーパント種類、位置を以下の表 2 に示す。これらの乳剤を灰色銀ハレーション防止層で被覆した酢酸セルロースフィルム支持体にそれぞれ塗布し、この乳剤層を、界面活性剤とビス

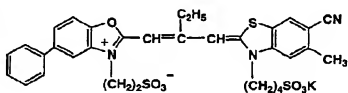
#### 増感色素1



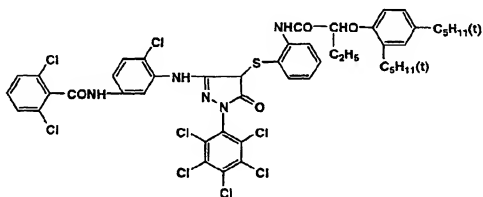
#### 増感色素2



#### 増感色素3



#### カプラー



【0116】

【表2】

(ビニルスルホン) メタン硬膜剤 (ゼラチン総重量に対して 1.75 重量%) とを含有する 4.3 g/m<sup>2</sup> ゼラチン層でオーバーコートした。乳剤塗布量 (銀換算) は 0.646 g/m<sup>2</sup> であり、この層には、カプラー 1、界面活性剤及びゼラチン総量 1.08 g/m<sup>2</sup> も含有させた。このようにして試料 101 ~ 112 を作製した。

【0115】

【化1】

試料 No	ir ドーパント	位置 [%]	金属ドーパント	位置 [%]	中間領域 [%]
101	—	—	—	—	—
102	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	50-55	—	—	—
103	—	—	IrCl <sub>3</sub>	65-70	—
104	—	—	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	65-70	—
105	—	—	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	65-70	—
106	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	60-65	IrCl <sub>3</sub>	65-70	無し
107	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	60-65	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	65-70	無し
108	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	60-65	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	65-70	無し
109	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	55-60	IrCl <sub>3</sub>	65-70	5%
110	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	55-60	Ga(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	65-70	5%
111	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub>	50-55	IrCl <sub>3</sub>	65-70	10%
112	K <sub>2</sub> IrCl <sub>6</sub> (微粒子)	50-55	IrCl <sub>3</sub>	65-70	10%

## 【0117】 評価

このようにして得られた試料 101～112 をそれぞれ白色光にて 0.01 秒と 0.0002 秒 (高照度) で各々ウェッジ露光し、以下の処理工程に従って発色現像した後、光学濃度計 (コニカ製 PDA-65 型) を用いて感度及びカブリを測定した。試料 101 の感度とカブリを 100 としたときのそれぞれの相対感度、相対カブリ濃度を表 3 に示す。

## 【0118】 処理:

## 処理工程

## 処理時間

## 処理温度

発色現像

2 分 50 秒

38 ± 0.3℃

漂 白

45 秒

38 ± 2.0℃

定 着

1 分 30 秒

38 ± 2.0℃

安 定

60 秒

38 ± 5.0℃

乾 燥

1 分

55 ± 5.0℃

発色現像液、漂白液、定着液、安定液は、以下のものを使用した。

## 【0119】

## 発色現像液

水	800 cc
炭酸カリウム	30 g
炭酸水素ナトリウム	2.5 g
亜硫酸カリウム	3.0 g
臭化ナトリウム	1.3 g
沃化カリウム	1.2 mg
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5 g
塩化ナトリウム	0.6 g
4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシルエチル) アニリン硫酸塩	4.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸	3.0 g
水酸化カリウム	1.2 g

水を加えて 1 リットルとし、水酸化カリウム又は 20 % 硫酸を用いて pH 10.06 に調整する。

## 【0120】

## 漂白液

水	700 cc
1, 3-ジアミノプロパン四酢酸鉄 (III) アンモニウム	125 g
エチレンジアミン四酢酸	2 g
硝酸ナトリウム	40 g
臭化アンモニウム	150 g
氷酢酸	40 g

水を加えて 1 リットルとし、アンモニア水又は氷酢酸を用いて pH 4.4 に調整する。

## 【0121】

## 定着液

水	800 cc
---	--------



29

30

チオシアン酸アンモニウム

120 g

チオ硫酸アンモニウム

150 g

亜硫酸ナトリウム

15 g

エチレンジアミン四酢酸

2 g

アンモニア水又は水酢酸を用いて pH 6. 2 に調整後水 【0122】  
を加えて 1 リットルとする。

## 安定液

水

900 cc

パラオクチルフェニルポリオキシエチレンエーテル (n=10) 2. 0 g

ジメチロール尿素

0. 5 g

ヘキサメチレンテトラミン

0. 2 g

1, 2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン

0. 1 g

シロキサン (UCC 製 L-77)

0. 1 g

アンモニア水

0. 5 cc

水を加えて 1 リットルとした後、アンモニア水又は 50 【0123】  
% 硫酸を用いて pH 8. 5 に調整する。 【表 3】

試料 No.	通常露光 (1" / 100)		高照度露光 (1" / 5000)		備 考
	相対感度	相対カブリ	相対感度	相対カブリ	
101	100	100	100	100	比較例
102	85	90	110	98	比較例
103	107	98	95	95	比較例
104	105	95	92	96	比較例
105	104	92	93	93	比較例
106	110	95	105	100	本発明
107	109	96	106	100	本発明
108	108	94	107	98	本発明
109	115	95	112	100	本発明
110	117	97	111	99	本発明
111	122	99	127	98	本発明
112	135	98	130	101	本発明

【0124】表 3 を見ても明らかなように、本発明の乳剤を使用した試料 106~112 は高照度不軌が飛躍的に改良され、しかも感度が向上して低カブリ化している従来に無い高感度な写真乳剤を得ることができた。

【0125】

【発明の効果】本発明により高照度不軌が飛躍的に改良され、しかも感度が向上して低カブリ化している従来に無い高感度な写真乳剤を得ることができた。